

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010884504 **Image available**

WPI Acc No: 1996-381455/ 199638

XRPX Acc No: N96-321657

**Ferro electric thin film element for e.g. IR ray detection element and
non volatile memory - has ferro electric thin film with structure whose
composition ratio varies along direction of film thickness**

Patent Assignee: MATSUSHITA DENKI SANGYO KK (MATU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8186182	A	19960716	JP 94327954	A	19941228	199638 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94327954 A 19941228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8186182	A		5	H01L-021/8247	

Abstract (Basic): JP 8186182 A

The thin film element has a lower platinum electrode (2) formed on a MgO single crystal substrate (1). A ferro electric thin film (3) of ABO₃ type structure is layered on the lower platinum electrode.

An upper platinum electrode (4) is formed on the ferro electric thin film. The ferro electric thin film has a structure whose composition ratio varies along the direction of film thickness.

ADVANTAGE - Controls composition of ferro electric thin film.

Avoids polarization processing. Attains superb characteristics. Secures large pyroelectric coefficient.

Dwg.1/1

Title Terms: FERRO; ELECTRIC; THIN; FILM; ELEMENT; INFRARED; RAY; DETECT;
ELEMENT; NON; VOLATILE; MEMORY; FERRO; ELECTRIC; THIN; FILM; STRUCTURE;
COMPOSITION; RATIO; VARY; DIRECTION; FILM; THICK

Index Terms/Additional Words: ELECTRO; OPTIC; EFFECT; ELEMENT; PIEZO;
ELECTRIC; ELEMENT

Derwent Class: S03; U14; V06

International Patent Class (Main): H01L-021/8247

International Patent Class (Additional): G01J-001/02; G01J-005/02;

H01L-021/316; H01L-021/822; H01L-027/04; H01L-027/10; H01L-029/788;

H01L-029/792; H01L-037/02; H01L-041/18

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): S03-A01B; S03-A03; U14-A03F; U14-E01; U14-H01;
V06-L01A

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-186182

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/8247

29/788

29/792

H 0 1 L 29/ 78

3 7 1

27/ 04

C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-327954

(22)出願日 平成6年(1994)12月28日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 長尾 宣明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 竹内 孝之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 飯島 賢二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

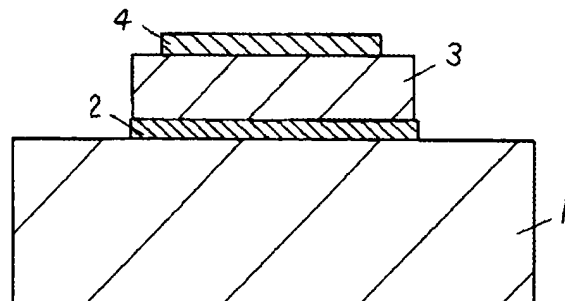
(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜素子

(57)【要約】

【目的】 赤外線検出素子、電気光学効果素子、不揮発性メモリ、圧電素子などの薄膜素子に使用される強誘電体薄膜において、膜厚方向の組成の分布を制御することにより、分極処理を必要としない小型で優れた特性を持つ強誘電体薄膜素子を実現することを目的とする。

【構成】 (100)でへき開し鏡面研磨したMgO単結晶基板上1に白金下部電極2を形成し、前記白金下部電極2上にABO₃型ペロブスカイト構造を有する強誘電体薄膜3を積層し、前記強誘電体薄膜3上に白金上部電極4を積層した強誘電体薄膜素子において、前記強誘電体薄膜3として組成が膜厚方向に変化している構造を有する強誘電体薄膜を設けることにより分極処理を行わなくても素子を作製した段階で既に分極を持ち、大きな焦電係数を示す優れた強誘電体薄膜素子が得られる。

- 1 MgO基板
- 2 Pt下部電極
- 3 強誘電体薄膜
- 4 Pt上部電極



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された第1の電極と、前記第1の電極上に形成された強誘電体薄膜と、前記強誘電体薄膜上に形成された第2の電極とを少なくとも有する強誘電体薄膜素子において、前記強誘電体薄膜が、その組成比が膜厚方向に傾斜してなる構造を有することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項2】基板上に形成された第1の電極と、前記第1の電極上に形成された強誘電体薄膜と、前記強誘電体薄膜上に形成された第2の電極とを少なくとも有する強誘電体薄膜素子において、強誘電体薄膜として ABO_3 型ペロブスカイト構造を有する酸化物強誘電体を用いることを特徴とする請求項1に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項3】強誘電体薄膜が少なくとも鉛、ランタン、チタン、ジルコニウムを主成分とする請求項1又は2に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項4】強誘電体薄膜が少なくともバリウム、ストロンチウム、チタンを主成分とする請求項1又は2に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項5】強誘電体薄膜中のAサイト金属の一部をアルカリ土類金属で置換した請求項1から4のいずれかに記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項6】強誘電体薄膜中のBサイト金属の一部をマンガンで置換した請求項1から5のいずれかに記載の強誘電体薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物強誘電体薄膜を用いた赤外線検出素子、電気光学効果素子、不揮発性メモリ、圧電素子などの薄膜素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、強誘電体の焦電性、圧電性、分極反転等の物性を用いたセンサー素子や不揮発性メモリ等のデバイスが各種提案されている。

【0003】酸化物強誘電体である PLT や PZT 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ は焦電効果、圧電効果、電気光学効果が大きく、また残留分極が大きく優れた材料として薄膜素子への応用が期待されている。通常これらの材料を薄膜化する場合、基板上に作製された電極上にスパッタリング法、 CVD 法、ゾルゲル法等によって作製してあり、強誘電性を発現するペロブスカイト相を得るためには、基板温度を $600^\circ C$ 程度に加熱することが必要である。また、これらの方法で作製された強誘電体薄膜は、通常、作製直後には分極を持っていないためデバイスとして使用するためには、高温で高電界を薄膜に印加し分極処理を行わなければならない。

【0004】また、高度に配向した薄膜を得るためには、薄膜を基板に堆積した直後の降温過程において、基板と薄膜の熱膨張率の差に起因する内部応力が重要な働きを担っており、ペロブスカイト型正方晶の c 軸方向に

配向した薄膜を得るためには、薄膜を圧縮する方向に応力が働くように制御することが必要である。しかし、 PLT や PZT 等の多成分系強誘電体の、膜中のランタンやジルコニウム等の含有量が高い組成の薄膜を作製する際には、薄膜の成長初期過程において、酸化ランタンや酸化ジルコニウム等の高融点酸化物が基板上に析出し、ペロブスカイト型結晶のエピタキシャル成長を阻害するために高度に配向した薄膜を得ることが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の強誘電体薄膜素子では、焦電型赤外線センサーや圧電素子として使用する場合分極処理を必要としており、同一基板上に複数の素子を配置したアレイ型デバイスでは各素子ごとに分極する必要がある。しかし素子密度の高いアレイ型デバイスにおいては全ての素子を同一状態に分極することは極めて困難である。

【0006】また、薄膜の結晶成長初期段階で強誘電体薄膜層と下部電極界面に高融点酸化物などによる低誘電層が形成されるため、半導体メモリ等で使用される薄膜キャパシタの誘電率が低下するという問題点を有していた。また、下部電極との界面に析出する高融点酸化物によって、エピタキシャル成長が阻害されるため、リーク電流が増加し $\tan \delta$ が増加するため、電気特性が著しく低下するという問題点を有していた。さらに、 PLT や PZT 等の多成分系強誘電体の、膜中のランタンやジルコニウム等の含有量が高い組成の薄膜を作製する際には、常誘電-強誘電相転移温度（キュリー温度、 T_c ）の低下に伴って、基板と薄膜との熱膨張係数の差が減少し、薄膜に働く圧縮応力が低下するために、高度に c 軸配向した薄膜が得られず、焦電特性が低下するという問題点を有していた。

【0007】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、結晶性、配向性、誘電特性、焦電特性、強誘電特性に優れた強誘電体薄膜素子を実現することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明の薄膜素子は、上部電極と下部電極の間に、強誘電体薄膜として、薄膜の組成が下部電極から上部電極へ膜厚方向にいくに従って傾斜していることによってペロブスカイト型正方晶の格子定数が下部電極から上部電極へ膜厚方向にいくに従って増加或いは減少している強誘電体膜を使用する構成を有する。

【0009】また、前記構成においては、強誘電体薄膜が少なくとも鉛、ランタン、チタン、ジルコニウムを主成分とするのが好ましい。

【0010】また、前記構成においては、強誘電体薄膜が少なくともバリウム、ストロンチウム、チタンを主成分とするのが好ましい。

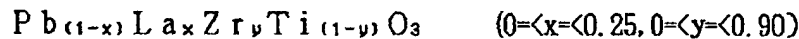
【0011】また、前記構成においては、強誘電体薄膜

中のAサイト金属の一部をアルカリ土類金属で置換したものであるのが好ましい。

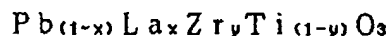
【0012】また、前記構成においては、強誘電体薄膜中のBサイト金属の一部をマンガンを置換したものであるのが好ましい。

【0013】

【作用】一般に、スパッタリング等によって薄膜を形成した場合、薄膜の結晶中に格子欠陥が生じやすい。結晶中に格子欠陥が生じると微視的な領域では電荷のアンバランスが生じ、正または負の余剰電荷が生じる。強誘電体薄膜の組成が上部電極から下部電極へ膜厚方向に沿って変化するように形成することによって、格子欠陥および余剰電荷が膜厚方向に濃度分布を持つために膜厚方向に電界が生じる。このように成膜直後の降温過程において膜厚方向に電界が存在する状態で、結晶は常誘電相から強誘電相に相転移するため、その自発分極は組成変化により生じた電界を打ち消す方向に発生する。本発明は上記構成によって、素子を作製した段階で既に分極を持つという非常に優れた特性を実現できる。また、強誘電体薄膜の上部電極界面付近と下部電極界面付近の熱膨張率に差が生じ基板と垂直方向に内部応力分布が生じるた*



【0018】以上のように構成された強誘電体薄膜素子の誘電測定、焦電測定を行った。焦電測定において使用した強誘電体薄膜は、分極処理を行っていない。測定の結果得られた、比誘電率 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 、焦電係数 γ 、焦電体としての性能指数 $F_m (= \gamma \cdot (\epsilon_r \cdot \tan \delta)^{-1/2})$ を表1に示す。薄膜のX線回折スペクトル※



x	y	c軸配向率 (%)	比誘電率	$\tan \delta$ (%)	焦電係数 ($\times 10^{-9} \text{C/cm}^2 \text{K}$)	性能指数 ($\times 10^{-6} \text{Ccm/J}$)
0.05	0.25	90	200	1.0	0.0	0.0
0.10	0.25	93	240	1.2	0.0	0.0
0.15	0.25	93	330	2.2	0.0	0.0

0.13~0.15 0.25 100 250 0.6 13.2 3.4

【0020】この(表1)から明らかなように、本実施例による強誘電体薄膜素子は、組成が傾斜した材料を使用することによって分極処理を行っていないにもかかわらず焦電効果が発生し大きな焦電係数を示した。

【0021】以上のように本実施例によれば、薄膜の組成比が膜厚方向に連続的に変化していることを特徴とする強誘電体薄膜層を設けることによって優れた強誘電体薄膜素子を実現することができる。

【0022】尚、本実施例において強誘電体薄膜3のAサイト金属として鉛およびランタンを用いているが、必ずしもこの構成に限定されるものではなく、その一部を

*め、高度にc軸配向した薄膜が得られる。

【0014】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

【0015】(実施例1) 図1は、本発明に係る強誘電体薄膜素子の一実施例を示す断面図である。

【0016】(100)でへき開した後に鏡面研磨したMgO単結晶を基板1とし、下部電極2として、膜厚0.2 μm のPt薄膜をRFスパッタリングにより形成した。次いで、強誘電体薄膜3を多元ECRスパッタリングによって、3 μm 成長させた。スパッタリングターゲットは、鉛、ランタン、チタン、ジルコニウム金属である。薄膜の組成は、事前に各ターゲットに投入する電力と作製した薄膜の組成の相関を求め、その電力を変化させることによって制御した。次にこの薄膜上に上部電極4として膜厚0.2 μm のPt薄膜をRFスパッタリングにより作製した。強誘電体薄膜の組成式を式1に示す。

【0017】

【数1】

※は、(001)面からの回折ピークのみであり、すべての試料がc軸配向膜であることを確認した。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

アルカリ土類金属であるカルシウム、ストロンチウム、バリウム等に置換したものであっても同様の効果を得ることができる。

【0023】また、本実施例において強誘電体薄膜3のBサイト金属としてチタンおよびジルコニウムを用いているが、必ずしもこの構成に限定されるものではなく、その一部をマンガンを置換したものであっても同様の効果を得ることができる。

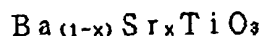
【0024】(実施例2) 図1は、本発明に係る強誘電体薄膜素子の一実施例を示す断面図である。

【0025】本発明に従って作製した強誘電体薄膜素子

の構成は図1と同様なものである。第2の実施例が第1の実施例と異なるのは、強誘電体薄膜3を(Ba, Sr)TiO₃薄膜とした点で、スパッタリングターゲットは、バリウム、ストロンチウム、チタン金属である。薄膜の組成は、実施例1と同様に事前に各ターゲットに投入する電力と作製した薄膜の組成の相関を求め、その電力を変化させることによって制御した。強誘電体薄膜の組成を式2に示す。

【0026】

【数2】



* 10

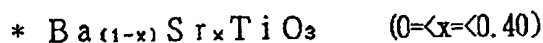
x	c軸配向率 (%)	比誘電率	tan δ (%)	焦電係数 (×10 ⁻⁸ C/cm ² K)	性能指数 (×10 ⁻⁸ Ccm/J)
0.20	88	180	0.8	0.0	0.0
0.30	93	230	1.1	0.0	0.0
0.45	95	430	1.5	0.0	0.0
0.33~0.40	100	260	0.5	6.7	1.0

【0029】この(表2)から明らかなように、本実施例による強誘電体薄膜素子は、組成が傾斜した材料を使用することによって、分極処理を行っていないにもかかわらず焦電効果が発生し、大きな焦電係数を示した。

【0030】以上のように本実施例によれば、薄膜の組成比が膜厚方向に連続的に変化していることを特徴とする強誘電体薄膜層を設けることによって優れた強誘電体薄膜素子を実現することができる。

【0031】尚、本実施例において強誘電体薄膜3のAサイト金属としてバリウム、ストロンチウムを用いているが、必ずしもこの構成に限定されるものではなく、その一部をアルカリ土類金属であるマグネシウム、カルシウム等に置換したものであっても同様の効果を得ることができる。

【0032】また、本実施例において強誘電体薄膜3のBサイト金属としてチタンおよびジルコニウムを用いているが、必ずしもこの構成に限定されるものではなく、その一部をマンガで置換したものであっても同様の効



【0027】以上のように構成された強誘電体薄膜素子の誘電測定、焦電測定を行った。第1の実施例と同様に強誘電体薄膜に分極処理は行っていない。また、第1の実施例と同様にX線回折スペクトルによってすべての試料がc軸配向膜であることを確認した。結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

果を得ることができる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る強誘電体薄膜素子によれば、ABO₃型ペロブスカイト構造を有する酸化物強誘電体の組成が、膜厚方向に変化していることを特徴とする強誘電体薄膜層を設けることにより、分極処理を行っていないにもかかわらず焦電効果が発生し、大きな焦電係数を示す優れた強誘電体薄膜素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

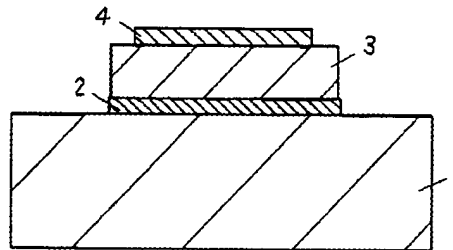
【図1】本発明の実施例における強誘電体薄膜素子の断面図

【符号の説明】

- 1 MgO基板
- 2 白金下部電極
- 3 強誘電体薄膜
- 4 白金上部電極

【図1】

- 1 MgO基板
 2 Pt下部電極
 3 強誘電体薄膜
 4 Pt上部電極



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316	Y			
27/04				
21/822				
27/10	4 5 1			
37/02				
41/18				
// G 0 1 J 1/02	Y			
5/02	P			
			H 0 1 L 41/18	1 0 1 Z

